

Pressure-sensitive adhesive featuring low outgassing

Patent Number: ☐ US2002161129
Publication date: 2002-10-31
Inventor(s): HUSEMANN MARC (DE); ZOLLNER STEPHAN (DE)
Applicant(s):
Requested Patent: JP2002309210
Application Number: US20020075041 20020212
Priority Number(s): DE20011009067 20010224
IPC Classification: C08F2/00; B32B7/12; C08J3/00; B32B15/04; C08G2/00; C08F6/00
EC Classification: C08F293/00B, C09J7/02F2F, C09J153/00
Equivalents: ☐ DE10109067, ☐ EP1234864, A3

Abstract

A pressure-sensitive adhesive composition based on (co)polymers of acrylic acid and/or methacrylic acid and/or derivatives thereof which has an at least two-phase domain structure and also an outgassing level of less than 10 mug/g, based on the weight of the composition, when measured by the tesa method

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-309210

(P2002-309210A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 J 133/00		C 0 9 J 133/00	4 J 0 0 4
C 0 8 F 6/10		C 0 8 F 6/10	4 J 0 4 0
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 4 J 1 0 0
9/00		9/00	
133/08		133/08	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-41510 (P2002-41510)

(22) 出願日 平成14年2月19日 (2002. 2. 19)

(31) 優先権主張番号 1 0 1 0 9 0 6 7. 6

(32) 優先日 平成13年2月24日 (2001. 2. 24)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 501237327

テサ・アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ20253ハンブルク・クイックボルン

シュトラッセ24

(72) 発明者 マルク・フゼマン

ドイツ・デー-22605ハンブルク・シュト

レーロウベーク48

(72) 発明者 シュテファン・ツエルナー

ドイツ・デー-22043ハンブルク・オスタ

ーカンフ11

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低いガス放出特性をもった圧感性接着剤

(57) 【要約】

【課題】 非常に低いガス放出特性をもった圧感性接着剤組成物。

【解決手段】 少なくとも二つの相の領域構造をもち、tesa法で測定した場合組成物の重量に関し10μg/gよりも少ないガス放出レベルをもつ、アクリル酸および/またはメタクリル酸および/またはその誘導体の(共)重合体をベースにした圧感性接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも二つの相の領域構造をもち、
tesa法で測定した場合組成物の重量に関し $10\mu\text{g}/\text{g}$ よりも少ないガス放出レベルをもつことを特徴とする
アクリル酸および／またはメタクリル酸および／または
はその誘導体の（共）重合体をベースにした圧感性接着
剤組成物。

【請求項2】 フリーラジカル重合によって得られたポリ
アクリレート溶液を用い

・ 重合の後でポリアクリレート溶液に共沸剤を加え、
・ 共沸剤を加えたポリアクリレート溶液を押し出し機に
通し、その中でポリアクリレート溶液のキャリアー分別
蒸留を行い、

・ 濃縮の結果として1種のポリアクリレート組成物を
つくり、それをさらに熔融物から処理する工程を含むこ
とを特徴とする請求項1記載の圧感性接着剤組成物の製
造法、並びに随時裏地材料に被覆される濃縮されたポリ
アクリレート組成物の製造法。

【請求項3】 裏地材料の片側または両側に請求項1記
載の圧感性接着剤組成物の少なくとも一つのフィルムが
被覆されていることを特徴とする接着テープ、特に電子
工業に使用される接着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は非常に低いガス放出特性をもった
圧感性接着剤組成物、その製造法、および該組成物を有
する接着テープに関する。

【0002】圧感性接着剤（PSA）組成物を工業的に
製造するために無溶媒被覆法で操作される高温熔融法は
次第に重要性を増して来ている。この方法は通常の溶媒
法に対する環境の規制およびコストの増加のためにその
発展が加速されている。SISシステム（スチレン／イ
ソブレン／スチレン共重合体）の他に、アクリルをベ
ースにした重合体も熔融物から裏地材料にフィルムとし
て被覆されることが多くなっている。

【0003】特定の用途、特に電子工業の分野におい
ては、非常に低いガス放出特性をもったPSAテープが必
要とされている。この目的に使用されるPSA組成物は
高温熔融法でしか製造することはできない。何故なら通
常の方法で溶液から被覆されたPSAテープはなお残留
溶媒をかなりの割合で含んでいるからである。これらの
分野の用途に対しては、ガス放出特性が極めて低く、温
度に対して安定で剪断に対し抵抗性をもったアクリル系
のPSAテープが必要である。残留した溶媒および単
体は被覆の途中、特に高温において蒸発し、従って溶媒
を含んだ雰囲気を生じる。これによって種々の問題が生
じる。一方では或る種の単体は良好な電気伝導性をも
っており、そのため回路の短絡の危険が増大する。他方
では溶媒および／または単体はプラスチックの部
材および絶縁材を劣化させる可能性がある。従って純度
が極めて高くガスを放出する傾向が極端に小さいアクリ

ル系のPSAテープを製造する努力がなされている。

【0004】ガス放出性が低いPSA組成物およびその
製造法に対する提案は或る範囲の文献においてなされて
いる。例えば米国特許5,681,654号にはゴムを
ベースにしたガス放出性の低いPSA組成物が記載され
ている。しかしこのPSA組成物は自動車の製造に特化
して開発されたものであり、かなり多量のガスの放出が
許容されている。またここで使用されたゴム接着剤組成
物はポリアクリレートに関連した特殊な欠点をいくつか
もっており、例えば加熱剪断抵抗性が低く、存在する二
重結合が酸化する結果として老化する傾向がある。しか
し電子工業の製造区域ではオゾンがしばしば生じるか
ら、ゴム接着剤組成物はこの分野の用途には適していな
い。

【0005】米国特許5,761,184号において
は、やはりガス放出性が非常に低い振動減衰材料が記載
されている。この文献には許容できるガス放出量の限度
について記載されていない。

【0006】ドイツ特許198 07 752A1号に
は、霧化（fogging）を起こさない接着テープが
紹介されている。ここで霧化とは自動車の内装部材のトリ
ミングを行う際に蒸発した揮発物が窓の上に凝縮する
ことを言う。この自己接着テープは霧化を起こさない裏
地を含み、その少なくとも片側には霧化を起こさないP
SA組成物が被覆されている。ここで使用された接着剤
組成物はアクリル系の高温熔融物をベースにしたもので
あることが好ましい。残留した溶媒の含量に対しては1
重量%以下が好適な限度であると記載されている。

【0007】例えば接着テープの用途に対して重要な
ポリアクリレート組成物における十分な剪断抵抗性を得る
ためには、裏地材料に対して高温熔融処理または被覆を
行った後にPSA組成物を交叉結合させる。現在の時点
において、紫外線（UV）または電子線（EBC）に露
出することによる交叉結合法は最もしばしば使用される
方法の一つである。溶媒系で選択的に使用される金属キ
レートまたは多官能性イソシアネートを用いる熱交叉結
合法は、高温熔融法の場合、可能であるとしても極めて
大きな制限の下でしか使用できない。

【0008】ガス放出性が低いことを目的としたアクリ
ル系のPSAテープの製造に対しては、紫外線による交
叉結合法が選択的に使用される。使用する照射線のエネ
ルギーが高いほど、照射に伴って使用した重合鎖または
単体の断片が生成する程度が大きくなる。これらの断
片は放出されるガスの量を増加させ、得られた製品の利
用性を制限する。

【0009】アクリル系PSA組成物を照射線で交叉結
合させる際に断片が生成することによる欠点の他に、こ
の種の交叉結合にはさらに他の制限がある。例えば、P
SAテープの場合、裏地に対する接着剤組成物の被覆の
割合が $100\text{g}/\text{m}^2$ よりも多いと交叉結合が不完全に

なる可能性がある。さらに紫外線に露出すると、それに伴って必要な光反応開始剤の断片が生じ、この場合も揮発物が生じるので、上記と同じような問題が起こる。

【0010】必要な接着剤およびPSAの性質を設定するためには、接着剤またはPSA組成物を一般にレジストと混合する。この言葉は、DIN 55947号によれば、多少とも広い分子量分布をもった、固体の、かたいたないしは軟らかい、非結晶性の生成物を包含している[...]。樹脂は一般に唯一の基質材料である[...]。同様に樹脂は通常揮発成分を含み、従って該組成物が非常に低いガス放出量をもっていなければならない場合、アクリル系のPSA組成物を製造する際に混合を行うことも悪影響を及ぼす。

【0011】従って、使用する場合ガス放出性が非常に低いことが必要な例えば電子工業用のPSAテープに対しては、熱または高エネルギーの照射線のいずれも用いなくて交叉結合するPSA組成物を使用することが好ましい。同時に樹脂の使用も避けるべきである。

【0012】本発明の目的は、特に電子工業の分野において製造の際に従来法の上記欠点および問題を避けることができるような、非常に低いガス放出性をもった圧感性接着剤組成物を提供することである。

【0013】驚くべきことに本発明においては、圧感性接着剤組成物が多相領域をつくり得るように製造することによって、圧感性接着剤組成物のガス放出性を低下させ得ることが見出された。

【0014】従って、本発明の特許請求の範囲請求項1においては、少なくとも二相領域構造をもち、本明細書の実験の部におけるtesa法によって測定した場合組成物の重量に関し10μg/gのガス放出量をもつアクリル酸および/またはメタクリル酸および/またはその誘導体の(共)重合体をベースにした圧感性接着剤組成物が提供される。

【0015】本発明の圧感性接着剤組成物の第1の特に好適な具体化例においては、少なくともいくつかの(共)重合体は一般的なタイプP(A)-P(B)-P(A)をもつブロック共重合体である。ここで

・ P(A)はガラス転移温度-80~0℃を有する単量体Aの単独重合体または共重合体のブロックを表す。

【0016】・ P(B)はガラス転移温度20~175℃を有する単量体Bの単独重合体または共重合体のブロックを表す。

【0017】・ 単独重合体または共重合体のブロックP(A)および単独重合体または共重合体のブロックP(B)は互いに不溶である。

【0018】本発明の圧感性接着剤組成物の第2の極めて好適な具体化例においては、少なくともいくつかの(共)重合体は一般的なタイプP(B)-P(A)-P(B)をもつブロック共重合体である。ここで

・ P(A)はガラス転移温度-80~0℃を有する単

量体Aの単独重合体または共重合体のブロックを表す。

【0019】・ P(B)はガラス転移温度20~175℃を有する単量体Bの単独重合体または共重合体のブロックを表す。

【0020】・ 単独重合体または共重合体のブロックP(A)および単独重合体または共重合体のブロックP(B)は互いに不溶である。

【0021】ブロック共重合体は完全にP(A)-P(B)-P(A)-P(B)ブロックとして或いは完全にP(B)-P(A)-P(B)ブロックとして使用することができる。しかしこれらのブロック共重合体の混合物および/またはそれと共重合体P(A)-P(B)との混合物および/またはブロックP(A)および/またはP(B)との混合物を使用することもできる。必要に応じて、また用途に従って、個別的な組成物の選択が共重合体の接着性に影響を与えるようにすることができる。

【0022】単量体Aはアクリレート $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ および/またはメタクリレート $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ から成る群から選ばれることが好ましい。ここでRは炭素数4~14、好ましくは4~9のアルキル基である。この特性化は同一の分子A(それぞれ同じ炭素原子をもつ)だけから成るブロックP(A)ばかりでなく、基Rが炭素原子4~14個を含む異なった単量体Aをベースにしたブロックを含むものとする。

【0023】本発明の意味において著しい効果をもって使用可能な上記の基から得られる化合物の特定の例は、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ノニル、およびそれらの分岐した異性体、例えばアクリル酸n-2-エチルヘキシルである。

【0024】さらに少なくとも若干個の単量体Aが配位による交叉結合をし得る官能基R'を含んでいる場合には、本発明の意味において極めて有利である。

【0025】さらにまた、少なくとも若干個の単量体Aが単独重合体または共重合体P(A)および/またはブロック共重合体全体に対し凝集補強効果をもつ官能基R''を含んでいる場合には、本発明の意味において極めて有利であることが見出されている。

【0026】ここで、単量体Aの基が配位による交叉結合をし得るばかりでなく、ブロックP(A)に対し凝集補強効果をもっていることもできる、即ちR'=Rであることもできることを明確に指摘しておく。

【0027】配位による交叉結合をし得るおよび/または凝集補強効果をもっている化合物の特に好適な例は、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸、メタクリル酸、アリルアルコール、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、イタコン酸、アルキルアミドおよびメタクリル酸グリセ

リジルであるが、例はこれだけでは止まらない。

【0028】使用される単量体Aは随時さらに下記の群から選ばれるビニル単量体を最高30重量%含んでいる：ビニルエステル、ビニルエーテル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、および α 位に芳香環および複素環を有する化合物。この場合も例には酢酸ビニル、ビニルフォルムアミド、ビニルピリジン、エチルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリルが例外なく含まれる。成分Bとしては共重合体ブロックP(A)と二相領域構造をつくり得る単量体を選ぶことが好ましい。成分Bとして使用される化合物の有利な例にはビニル芳香族、メタクリル酸メチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニルがある。成分Bの特に好適な例はメタクリル酸メチルおよびスチレンである。

【0029】これらのブロック共重合体P(A)-P(B)-P(A)のさらに好適な特徴は、P(A)-P(B)-P(A)のそれぞれにおいて分子量が5000~600000g/mol、さらに好ましくは20000~300000g/molであることである。重合体の末端ブロックの割合はブロック共重合体全体の重量に関し10~60%、さらに好ましくは15~40%である。

【0030】本発明のブロック共重合体の製造に対しては、制御されたフリーラジカル機構、例えばATRP(原子移動ラジカル重合)、ニトロキシド/TEMPOで制御された重合、または特に好ましくはRAFT過程(迅速付加-フラグメンテーション連鎖移動)またはその変形法に従って進行する任意の重合反応を使用することができる。これらの重合反応は例えば調節剤および/または反応開始剤および/またはその量の選択、およびそれらを添加する頻度を変えることによって変化させることができる。その製造に対しては例えば二官能性の反応開始剤を使用することができる。

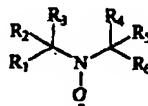
【0031】ブロック共重合体の重合に対しては、好ましくはニトロキシド調節剤、フリーラジカルを制御するためのジチオエステルまたはトリチオカーボネートを使用することができる。重合は有機溶媒の存在下において或いは水の存在下において、また或いは有機溶媒および/または水の混合物中において、さらにまたは塊状状態で行うことができる。溶媒はできるだけ少量で使うことが好ましい。変化率および温度に依存して重合時間は6~48時間であり、変化率は97%より大きくなければならぬ。

【0032】溶液重合の場合、使用する好適な溶媒には飽和カルボン酸のエステル(例えば酢酸エチル)、脂肪族炭化水素(例えばn-ヘキサンまたはn-ヘプタン)、ケトン(例えばアセトンまたはメチルエチルケトン)、特殊な沸点をもつ酒精、またはこれらの混合物が含まれる。水性媒質または有機溶媒と水性溶媒との混合

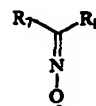
物中での重合の場合、重合のために乳化剤および安定剤を加えることが好ましい。使用する重合開始剤はラジカルを生じる通常の化合物、例えば過酸化物、アゾ化合物、およびパーオキシサルフェートである。重合開始剤の混合物も極めて適している。フリーラジカルを安定させるためには下記(1a)または(1b)の型のニトロキシドを使用する。

【0033】

【化1】



(1a)



(1b)

【0034】ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、およびR₈は互いに独立に下記の化合物または原子を表す：

- i) ハロゲン、例えば塩素、臭素またはヨード、
 - ii) 炭素数が1~20で、飽和、不飽和または芳香族であることができる直鎖、分岐、環式、および複素環式炭化水素基、
 - iii) エステル-COOR₉、アルコキシド-OR₁₀、および/またはフォスフォネート-PO(OR₁₁)₂、ここでR₉、R₁₀、およびR₁₁は群(ii)の基である。
- 【0035】化合物(1a)または(1b)を任意の種類の重合鎖に付加し、従って巨大ラジカルまたは巨大調節剤としてブロック共重合体の合成に使用することもできる。

- 【0036】下記の化合物を重合を制御する調節剤として用いることが極めて好ましい：

・ 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシル(PROXYL)、3-カルバモイル-PROXYL、2, 2-ジメチル-4, 5-シクロヘキシル-PROXYL、3-オキソ-PROXYL、3-ヒドロキシイミノ-PROXYL、3-アミノメチル-PROXYL、3-メトキシ-PROXYL、3-t-ブチル-PROXYL、3, 4-ジ-t-ブチル-PROXYL、

- ・ 2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシル(TEMPO)、4-ベンジルオキシ-TEMPO、4-メトキシ-TEMPO、4-クロロ-TEMPO、4-ヒドロキシ-TEMPO、4-オキソ-TEMPO、4-アミノ-TEMPO、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシル、2, 2, 6-トリメチル-6-エチル-1-ピペリジニルオキシル、

・ N-t-ブチル-1-フェニル-2-メチルプロピルニトロキシド、

- ・ N-t-ブチル-1-(2-ナフチル)-2-メチ

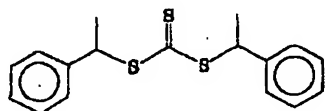
ルプロピルニトロキシド、

- ・ N-*t*-ブチル-1-ジエチルフォスフォノ-2, 2-ジメチルプロピルニトロキシド、
- ・ N-*t*-ブチル-1-ジベンジルフォスフォノ-2, 2-ジメチルプロピルニトロキシド、
- ・ N-(1-フェニル-2-メチルプロピル)-1-ジエチルフォスフォノ-1-メチルエチルニトロキシド、
- ・ ジ-*t*-ブチルニトロキシド、
- ・ ジフェニルニトロキシド、
- ・ *t*-ブチル-*t*-アミルニトロキシド。

【0037】他の制御された重合法としては原子移動ラジカル重合法(ATRP)が使用される。この場合使用する反応開始剤は一官能性または二官能性の2級または3級ハロゲン化物から成り、このハロゲン化物を引き抜くにはCu、Ni、Fe、Pd、Pt、Ru、Os、Rh、Co、Ir、Cu、AgまたはAuの錯体を使用する(ヨーロッパ特許0 824 111号、同0 826 698号、同0 824 110号、同0 841 346号、同0 850 957号)。ATRPの種々の可能性はさらに米国特許5, 945, 491号、同5, 854, 364号および同5, 789, 487号に記載されている。

【0038】実施される非常に好適なその変形法はRAFT(可逆的付加-フラグメンテーション連鎖移動)法である。この方法は国際特許公開明細書98/01478号および同99/31144号に詳細に記載されている。トリチオカルボネートはブロック共重合体を製造するのに特に有利に適している(Macromolecules誌、2000年、33巻、234~245頁)。

非常に有利な変形法では重合にトリチオカルボネート(II)



(II)

【0040】を使用する。

【0041】重合の後で重合溶液を濃縮する。本発明のアクリル系PSAの適切に低いガス放出レベルを保証するためには、この方法で得られるポリアクリレート組成物に対し後精製工程を行うことが有利である。

【0042】従って本発明においてはさらに、フリーラジカル重合によって得られるポリアクリレートが使用された上記に詳細に説明したようなアクリル系単量体をベースにした圧感性組成物を濃縮する方法が提供される。この方法においては次のようにして濃縮を行う：重

合後、共沸剤をポリアクリレート溶液に加え、共沸剤を添加されたポリアクリレート溶液を押し出し機に通し、この中でポリアクリレートに対しキャリアー分別蒸溜を行う。濃縮した結果1種のポリアクリレート組成物が得られ、これをさらに熔融物から処理する。極めて好適な一具体化例においては、特にこの組成物を接着テープのPSA組成物として用い、濃縮したポリアクリレート溶液を裏地に被覆する。

【0043】本発明方法においては、濃縮用押し出し機の中で減圧下で溶媒を除去するが、溶媒は種々の異なった真空段階で蒸溜することが好ましい。共沸剤の役割は溶媒、不純物および揮発成分を除去することである。

【0044】本発明方法の改善された変形法においては、濃縮を行った後、同じまたは他の共沸剤を濃縮されたポリアクリレート組成物に加え、押し出し機中においてさらにキャリアー分別蒸溜を行い、それぞれの場合好ましくは前の蒸溜段階よりも高い温度、低い真空を用いることにより他の少なくとも一つの段階において後精製工程を行う。再びこの組成物から溶媒、残留単量体および不純物を除去する。

【0045】濃縮段階における押し出し機は同方向にまたは反対方向に回転する二重スクリュウ押し出し機であることが好ましい。濃縮および後精製段階は一つの同じ押し出し機の中で、あるいは一連の押し出し機で行うことができる。2個以上の押し出し機を使用する時には、後精製段階にも二重スクリュウ押し出し機を用いることが有利であり、この場合同方向にまたは反対方向に回転する押し出し機を選ぶことも可能である。

【0046】単量体組成物を有利に選んだ結果、押し出し機の中でポリアクリレート組成物にかかる応力は小さい。例えば分子量約600 000 (M_n が約600 000 g/モル)の重合体を使用すると、押し出し機の中の分子量の減少率は最高5%である。

【0047】一つの優れた方法においては、本発明方法において蒸溜に使用される共沸剤は水蒸気である。しかしキャリアー分別蒸溜において当業界の専門家によく知られた有機共沸剤も適している。

【0048】水蒸気蒸溜の場合、水蒸気は圧感性接着剤組成物から除去されるべき多少とも揮発性の物質に対するキャリアーとして作用する。水と殆どまたは全く混合しない多くの高沸点の物質でも、それを水と一緒に加熱するかあるいは蒸溜中その中に高温の水蒸気を通せば、約100°C程度の低い温度においてこの方法で蒸溜することができる。水蒸気蒸溜によって比較的高沸点の成分を除去する一つの方法は、過熱水蒸気を用いて(約130°Cの温度で)蒸溜を行う方法である。

【0049】圧感性接着剤組成物の組成のために、後で化学作用をもった照射線によって交叉結合させる必要はない。その結果分子の断片の生成が防がれ、低いガス放出レベルが再び増加することはない。

【0050】さらに、この方法でつくられた圧感性組成物および／または圧感性接着テープは随時短時間加熱することができる。熱は照射によって、例えば紫外線、赤外線またはマイクロウェーブの照射線によって導入することができる。圧感性接着剤組成物は波長範囲約 1700 cm^{-1} の赤外線加熱することが好ましく、この間圧感性接着剤組成物の温度は少なくとも 100°C 、好ましくは 125°C またはそれ以上でなければならないが、上限の 170°C を超えてはいけない。

【0051】本発明はまた上記の個別的に説明した圧感性接着剤組成物から成る接着テープ、および特に、裏地材料の片側または両側に、アクリル酸および／またはメタクリル酸および／またはその誘導体の（共）重合体をベースにした、少なくとも二相領域構造をもち上記の条件下において $10\text{ }\mu\text{g/g}$ よりもガス放出レベルが低い圧感性接着剤組成物のフィルムを被覆する電子産業におけるその使用に関する。

【0052】本発明の非常に有利な一具体化例においては、接着テープはガス放出の傾向が非常に低い、好ましくは $5\text{ }\mu\text{g/g}$ より、理想的には $3\text{ }\mu\text{g/g}$ より低い裏地材料をもっている。

【0053】

【実施例】試験方法

幅 13 mm の接着テープの細片を滑らかなきれいにした鋼の表面に被覆した。被覆区域は $20\times 13\text{ mm}$ （長さ \times 幅）である。次いで下記の処置を行った。

【0054】試験A1：室温において 1 kg の錘りを接着テープに固定し、錘りが落下するまでの時間を記録した。

【0055】試験A2： 70°C において 1 kg の錘りを接着テープに固定し、錘りが落下するまでの時間を記録した。

【0056】測定された剪断安定時間をそれぞれ分単位で記録した。これは3回の測定の平均に対応する。

【0057】ガス放出レベルの測定（tesa法、試験B）

試料の調整

接着剤組成物を高温熔融法でPETフィルムに被覆した。被覆速度は約 50 g/m^2 であった。紫外線に露出する前およびした後において、約 40 cm^2 の試料の区域をシートから切り出し、ガラスのビーズ（直径 $60\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ ）をばら撒き、ロール状に丸め、 25 ml のガラスの空寸容器に移す。試料を大気圧において 100°C で1時間焙焼し、最後に揮発成分をGCの中に蒸気空間から注入した。

【0058】分析

下記の装置を用いGC-MSによって揮発成分を決定した。

【0059】GC：Hewlett Packard HP 5890 SERIES II

MS：Hewlett Packard HP 5989A

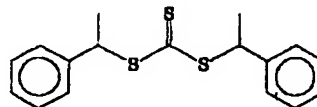
測定に対しては、長さ 0.25 mm 、内径 0.25 mm 、フィルム厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ のカラムDB-5を装着した。測定は 50°C （3分） $\rightarrow 150^\circ\text{C}/\text{分} \rightarrow 260^\circ\text{C}$ （2分）の温度プログラムを用いて行った。使用したキャリア・ガスは流速 $1\text{ ml}/\text{分}$ の水素（ 90 kPa ）であった。分割比は $1:10$ である。外部標準に対してGCピークを定量化した。

10 【0060】トリチオカーボネートの製造

調節剤として下記のトリチオカーボネート（II）をMacromolecules誌、2000年、33巻、243～245頁、およびSynth. Commun.誌、1988年、18巻、1531～1536頁に従ってつくった。

【0061】

【化3】



(m)

【0062】市販されているVazob67™（DuPont）は化合物2，2'-アゾビス（2-プロピオニトリル）である。

【0063】重合の実施

トリチオカーボネートで官能化したポリスチレン（A） 400 ml のスチレンおよび 3.47 g のトリチオカーボネート（II）（ 0.01172 mol ）を、3回脱ガスを行った 500 ml のSchlenk容器に導入し、その後アルゴン下で重合を行った。 120°C に加熱し攪拌しながら30時間加熱を続けることによって重合を開始した。生成物を分離するために、反応混合物を室温に冷却し、重合体を 1000 ml のジクロロメタンに溶解し、次いで激しく攪拌しながら 7.5 L のメタノールから沈澱させた。フリット上で沈澱を濾別し、GPCで分析した（ $M_n=23\ 500$ 、 $M_w/M_n=1.32$ ）。

【0064】実施例1

40 フリーラジカル重合に通常用いられる反応器に 32 g のトリチオカーボネートで官能化させたポリスチレン（A）、 442 g のアクリル酸2-エチルヘキシル、 4.5 g のアクリル酸および 0.12 g のVazob67™（DuPont）を装入了。20分間アルゴンを通し反応器を2回脱ガスした後、攪拌しながら 70°C に加熱し、16時間重合を行った。

【0065】生成物を分離するためには、反応混合物を室温に冷却し、ブロック共重合体PS-P（EHA/A S）-PSをアセトンで50%に希釈し、通常のドクター・ナイフを用いてガス放出量の低い（ $<2\text{ }\mu\text{g/g}$ ）の

揮発分、試験法Bによる) Saranを下塗りした23 μm のPETの裏地の上に被覆し、60、80、100、120および120°Cの五つの異なった段階に互って乾燥した。各温度区域における平均滞在時間は80秒であった。被覆速度は50 g/m²であった。次いで試験法AおよびBに従って試験を行った。

【0066】実施例2

フリーラジカル重合に通常用いられる反応器に3.2 kgのトリチオカーボネートで官能化させたポリスチレン(A)、44.2 kgのアクリル酸n-ブチル、4.5 kgのアクリル酸および0.12 kgのVaz 67™ (DuPont)を装入した。20分間アルゴンを通し反応器を2回脱ガスした後、攪拌しながら70°Cに加熱し、16時間重合を行った。

【0067】生成物を分離するためには、反応混合物を室温に冷却し、ブロック共重合体PS-P(BA/AS)-PSを3個の揮発分除去ユニットを取り付けた単一スクリー押出し機(Bersdorff)によって濃縮した。真空段階は200、60および9ミリバールであった。供給溶液の通過量は40 kg/時間であり、入ってくる溶液を供給予備加熱機で120°Cに予熱した。アクリル系高温熔融PSA組成物の出口温度は約130°Cであった。

【0068】しかる後、高温熔融PSA組成物の中に水蒸気を2分間通し、これを同方向に回転する二重スクリー押出し機(Welding Engineering)で精製して水/不純物混合物を除去し、次いで溝孔ダイス型を通して熔融物からガス放出量の低い(<2 $\mu\text{g/g}$ の揮発分、試験法Bによる)Saranを下塗りした23 μm のPETの裏地の上に被覆した。被覆速度*30

*は50 g/m²であった。次いで試験法AおよびBに従って試験を行った。

【0069】実施例3

実施例2を繰り返した。圧感性接着剤組成物を熔融物から溝孔ダイス型を通してガス放出量の低い(<2 $\mu\text{g/g}$ の揮発分、試験法Bによる)Saranを下塗りした23 μm のPETの裏地の上に被覆した。次に120、130および130°Cの三つの異なった段階に互り熱処理を行った。各温度区域における平均滞在時間は60秒であった。次いで試験法AおよびBに従って試験を行った。

【0070】対照例C1

高温熔融被覆装置を用いUV-AC Resin 203™ (BASF AG)をガス放出量の低い(<2 $\mu\text{g/g}$ の揮発分、試験法Bによる)Saranを下塗りした23 μm のPETの裏地の上に被覆した。被覆速度は50 g/m²であった。次いで試験法AおよびBに従って試験を行った。

【0071】対照例C2

高温熔融被覆装置を用いUV-AC Resin 203™ (BASF AG)をガス放出量の低い(<2 $\mu\text{g/g}$ の揮発分、試験法Bによる)Saranを下塗りした23 μm のPETの裏地の上に被覆し、次に紫外線装置(Eltosch; 中程度の圧力の水銀ランプ、全出力120 W/cm²)を用い20 m/分で2回紫外線に露出した。被覆速度は50 g/m²であった。次いで試験法AおよびBに従って試験を行った。

【0072】結果

ガス放出の結果を下記表1の示す

表1

実施例	揮発分 ($\mu\text{g/g}$)
1	8
2	7
3	9
C1	150
C2	240

この結果によれば、ガス放出量が低いと評価されているUV-AC Resin™はなお非常に大量の揮発分を含んでいることが示される(C1)。UV-AC Resin™を高温熔融被覆に使用し、通常のUV-C光源を用いて交叉結合させた場合、この圧感性接着テープは全体として接着剤組成物1 g当たり約240 μg の揮発分を含んでいる(C2)。検出された揮発分は次の化合物であった: アセトン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、酢酸エチル、2-メチル-1-プロパノール、1-ブタノール、2,4-ジメチルペンタン、シクロヘキサン、3-メチルヘキサン、1,2-ジメチルシクロペンタン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、トルエン、3-メチルヘプタン、エチルベンゼ

ン、p-キシレン、プロピオン酸2-ブチル、1,3-ジメチルベンゼン、ベンゼン、蟻酸ブチル、ブタナール、およびイソブタン。

【0073】この測定された量は、電気および電子工業における高感度の用途に対しては多すぎる。これとは対照的に、実施例1~3のアクリル系ブロック共重合体は明らかに良好なガス放出特性を示した。これらの3種の圧感性接着剤組成物は揮発分が10 $\mu\text{g/g}$ の基準に合格している。ポリスチレンブロックの中に領域が存在している結果交叉結合させる必要はないから(表2参照)、交叉結合に化学作用をもつ照射線を使用した結果として通常見られるような余分の揮発分が生成することはない。従って特に有利なガス放出特性をもった圧感性

接着テープを得ることができる。表2には上記実施例の剪断抵抗性を示す。下記の表においてはこれらの組成物の接着特性も示した。

【0074】

【表1】

表2

実施例	SST RT /A1	SST 70°C /A2
1	+10 000	+10 000
2	+10 000	+10 000
3	+10 000	+10 000
C1	5	>5
C2	755	185

SST：分単位の剪断安定時間

【0075】実施例1～3は、かたいブロック領域が生成した結果アクリル・ブロック共重合体が非常に高い剪断抵抗性をもっていることを示している。これとは対照的に交叉結合させない対照試料C1は実質的に凝集性をもっていない。対照試料C2は紫外線で交叉結合させた結果著しく大きな剪断抵抗性をもっている。

【0076】本発明の主な特徴および態様は次の通りである。

【0077】1. 少なくとも二つの相の領域構造をもち、tesa法で測定した場合組成物の重量に関し10 $\mu\text{g/g}$ よりも少ないガス放出レベルをもつ、アクリル酸および/またはメタクリル酸および/またはその誘導体の(共)重合体をベースにした圧感性接着剤組成物。

【0078】2. 少なくともいくつかの(共)重合体は一般的なタイプP(A)-P(B)-P(A)をもつブロック共重合体であり、ここで

- ・ P(A)はガラス転移温度-80~0℃を有する単量体Aの単独重合体または共重合体のブロックを表す、
- ・ P(B)はガラス転移温度20~175℃を有する単量体Bの単独重合体または共重合体のブロックを表す、

・ 単独重合体または共重合体のブロックP(A)および単独重合体または共重合体のブロックP(B)は互いに不溶である、上記第1項記載の圧感性接着剤組成物。

【0079】3. 少なくともいくつかの(共)重合体は一般的なタイプP(B)-P(A)-P(B)をもつブロック共重合体であり、ここで

- ・ P(A)はガラス転移温度-80~0℃を有する単量体Aの単独重合体または共重合体のブロックを表す、
- ・ P(B)はガラス転移温度20~175℃を有する単量体Bの単独重合体または共重合体のブロックを表す、

す、

・ 単独重合体または共重合体のブロックP(A)および単独重合体または共重合体のブロックP(B)は互いに不溶である、上記第1項記載の圧感性接着剤組成物。

【0080】4. 単量体Aはアクリレート $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ および/またはメタクリレート $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ から成る群から選ばれ、ここでRは炭素数4~14、好ましくは4~9のアルキル基である上記第2および3項記載の圧感性接着剤組成物。

10 【0081】5. 単量体Aの少なくともいくつかは配位によって交叉結合し得る官能基R'をもっている上記第2~4項記載の圧感性接着剤組成物。

【0082】6. 単量体Aの少なくともいくつかは単独重合体または共重合体P(A)および/またはブロック共重合体全体に対し凝集補強効果をもつ官能基R'を含んでいる上記第2~4項記載の圧感性接着剤組成物。

【0083】7. フリーラジカル重合によって得られたポリアクリレート溶液を用い

20 ・ 重合の後でポリアクリレート溶液に共沸剤を加え、
・ 共沸剤を加えたポリアクリレート溶液を押出し機に通し、その中でポリアクリレート溶液のキャリアー分別蒸溜を行い、

・ 濃縮の結果として1種のポリアクリレート組成物をつくり、それをさらに熔融物から処理する工程を含む上記第1~6項記載の圧感性接着剤組成物の製造法、並びに随時裏地材料に被覆される濃縮されたポリアクリレート組成物の製造法。

【0084】8. 濃縮した後、同じまたは他の共沸剤を濃縮されたポリアクリレート組成物に加え、押出し機中においてさらにキャリアー分別蒸溜を行い、それぞれの場合好ましくは前の蒸溜段階よりも高い温度、低い真空を用いることにより他の少なくとも一つの段階において後精製工程を行う上記第7項記載の方法。

【0085】9. 少なくとも濃縮段階における該押出し機は同方向または反対方向に回転する二重スクルー押出し機である上記第7および8記載の方法。

【0086】10. 共沸剤として水蒸気を使用する上記第7~9記載の方法。

【0087】11. 裏地材料の片側または両側に上記第2~6項記載の圧感性接着剤組成物の少なくとも一つのフィルムが被覆されている接着テープ、特に電子工業に使用される接着テープ。

【0088】12. 該裏地材料は非常に低い、好ましくは5 $\mu\text{g/g}$ よりも少ないガス放出傾向をもっている上記第7項記載の接着テープ。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA10 AB01 CB03 CC02 FA05
4J040 DF011 DF041 DF051 LA11
NA19 QA09
4J100 AD03Q AJ02Q AK32Q AL03P
AL04P AL09Q AM15Q CA03
DA44 GB01 GC02 GD02 JA03